



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/23052
C07B 63/00, C02F 1/26, C07D 301/12, 301/32			(43) Date de publication internationale: 14 mai 1999 (14.05.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/07001</p> <p>(22) Date de dépôt international: 29 octobre 1998 (29.10.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 9700884 5 novembre 1997 (05.11.97) BE</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SOLVAY (SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).</p> <p>(72) Inventeur; et</p> <p>(75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): GILBEAU, Patrick [BE/BE]; Chemin des Dames 64, B-7090 Braine-le-Comte (BE).</p> <p>(74) Mandataires: VANDE GUCHT, Anne etc.; Solvay Société Anonyme, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b>  <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>  <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR MAKING AN ORGANIC COMPOUND</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'UN COMPOSE ORGANIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for making an organic compound in a liquid medium containing water, which consists in collecting a mixture of reaction products comprising the organic compound, water and by-products; separating at least part of the organic compound from the mixture of reaction products; collecting an effluent containing water and the by-products, and contacting the effluent with an extraction solvent to obtain two separate liquid phases.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Procédé de fabrication d'un composé organique dans un milieu liquide contenant de l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant le composé organique, de l'eau et des sous-produits, on sépare au moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizstan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de fabrication d'un composé organique

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un composé organique, plus particulièrement à un procédé de traitement des effluents obtenus après la séparation du composé organique du milieu réactionnel.

Il est connu, notamment par la demande de brevet EP-A-100119, de 5 transformer un composé oléfinique (c'est-à-dire un composé organique comportant au moins une double liaison carbone-carbone) en l'oxiranne correspondant par réaction avec du peroxyde d'hydrogène dans un milieu liquide contenant de l'eau. Ce procédé permet par exemple de synthétiser du 1,2-époxypropane (oxyde de propylène) ou du 1,2-époxy-3-chloropropane 10 (épichlorhydrine) au départ, respectivement, de propylène ou de chlorure d'allyle.

Dans ce procédé connu, le mélange de produits réactionnels obtenu à la sortie du réacteur d'époxydation contient l'oxiranne, de l'eau, divers sous-produits de réaction et éventuellement des réactifs non convertis ainsi que, le plus souvent, un diluant (par exemple du méthanol ou de l'acétone). Parmi les sous-produits, on retrouve des produits qui sont formés par réaction entre l'oxiranne et de l'eau ou éventuellement le diluant. Par exemple, lorsque ce procédé est appliqué à la synthèse d'épichlorhydrine par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène dans du méthanol et de l'eau, l'épichlorhydrine et l'eau (ou le méthanol) peuvent former, dans les conditions habituelles d'époxydation, 15 des quantités notables de 1-chloro-3-méthoxy-2-propanol, de 1-chloro-2-méthoxy-3-propanol, de 1,3-dichloro-2-propanol, de 2,3-dichloropropanol et de 1-chloro-2,3-dihydroxy-propane. Au départ de propylène, on observe la formation de propylène glycoï ainsi que de 1-méthoxy-2-propanol et de 2-méthoxy-1-propanol. Ces sous-produits sont solubles dans l'eau et se retrouvent 20 dès lors dans l'effluent aqueux qui est receuilli après la séparation de l'oxiranne du milieu réactionnel. Certains des sous-produits solubles dans l'eau (en particulier le 1-chloro-3-méthoxy-2-propanol et le 1,3-dichloro-2-propanol) forment des azéotropes avec l'eau. On ne peut par conséquent pas les séparer aisément par distillation ou par stripping. En outre, ces sous-produits posent des problèmes de 25 rejet car ils contribuent à la demande chimique en oxygène et, le cas échéant, à la présence de composés halogénés indésirables.

L'invention a pour objet un procédé simple de fabrication d'un composé organique dans un milieu liquide contenant de l'eau, qui permette d'éliminer les sous-produits solubles dans l'eau de manière aisée et avec une efficacité élevée et de réduire ainsi les problèmes de rejet.

5 L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un composé organique dans un milieu liquide contenant de l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant le composé organique, de l'eau et des sous-produits, on sépare au moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des  
10 sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.

Le procédé selon l'invention convient bien lorsque les sous-produits contiennent un ou plusieurs groupements hydrophiles. Il convient particulièrement bien lorsque les sous-produits contiennent un ou plusieurs groupements  
15 hydroxyle. Il s'agit le plus souvent de composés hydroxylés formés par ouverture du cycle époxyde. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les sous-produits contiennent en outre un ou plusieurs groupements halogénés. Le procédé s'applique particulièrement bien pour éliminer des sous-produits tels que des diols et/ou leurs dérivés monoalkyléthers.

20 Le procédé selon l'invention s'applique particulièrement bien à la fabrication d'un oxiranne. Dans ce cas, on fait réagir un composé oléfinique avec un composé peroxydé dans un milieu liquide contenant de l'eau, on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant l'oxiranne, de l'eau et des sous-produits, on sépare au moins une partie de l'oxiranne produit du mélange de produits  
25 réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.

Le solvant d'extraction peut contenir un ou plusieurs composés. Généralement, on utilise un solvant d'extraction qui présente une miscibilité très  
30 faible avec l'eau. Avantageusement, le solvant d'extraction est tel que la solubilité des sous-produits précités soit plus élevée dans le solvant d'extraction que dans l'eau. Un solvant d'extraction实质上 stable et inerte chimiquement vis-à-vis des constituants de l'effluent aqueux dans les conditions d'extraction, ainsi que, le cas échéant, dans les étapes ultérieures convient particulièrement bien.

35 Des solvants d'extraction qui donnent de bons résultats sont ceux dont le poids spécifique diffère de celui de l'effluent d'au moins 0,02 g/cm<sup>3</sup>, en

particulier d'au moins 0,04 g/cm<sup>3</sup>. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ces poids spécifiques diffèrent d'au moins 0,05 g/cm<sup>3</sup>.

Il peut s'avérer intéressant d'utiliser un solvant d'extraction dont le point d'ébullition est élevé par rapport aux sous-produits précités. Ceci permet en effet de séparer les sous-produits du solvant d'extraction dans un évaporateur sans devoir distiller le solvant d'extraction, de purifier ainsi le solvant d'extraction et de le recycler dans le procédé selon l'invention. On utilise habituellement des solvants d'extraction dont le point d'ébullition diffère de celui des sous-produits d'au moins 5 °C, en particulier d'au moins 10 °C. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque ces points d'ébullition diffèrent d'au moins 15 °C. On préfère utiliser des solvants d'extraction dont le point d'ébullition est plus élevé que celui des sous-produits. Par exemple, le point d'ébullition du solvant est d'au moins 5 °C, en particulier d'au moins 10 °C, plus particulièrement d'au moins 20 °C supérieur à celui des sous-produits. Des différences d'au moins 50 °C peuvent également convenir.

Des composés qui peuvent être utilisés comme solvant d'extraction dans le procédé selon l'invention sont les dérivés organiques aliphatiques ou aromatiques pouvant inclure des atomes de soufre, phosphore, azote, oxygène et/ou halogène. On peut citer à titre d'exemples les trialkylphosphines-oxyde et le 1,2-dichloropropane. Ce dernier s'avère tout particulièrement intéressant lorsque l'on souhaite fabriquer l'épichlorydrine car il est formé comme sous-produit dans la synthèse d'épichlorhydrine. Les trialkylphosphines-oxyde dont chacun des groupes alkyle contient de 2 à 20 atomes de carbone, en particulier de 4 à 10 atomes de carbone, conviennent bien. Le trihexylphosphine-oxyde, la trioctylphosphine-oxyde, la (octyl, dihexyl) phosphine-oxyde, la (hexyl, dioctyl) phosphine-oxyde et leurs mélanges sont particulièrement préférées.

La mise en contact entre le solvant d'extraction et l'effluent peut être effectuée selon les méthodes classiques d'extraction liquide-liquide.

La température à laquelle on met en contact le solvant d'extraction et l'effluent dépend du point de fusion du solvant d'extraction et est généralement telle que le solvant d'extraction soit liquide. En pratique, la température peut varier de 0 à 95 °C, en particulier de 50 à 90 °C.

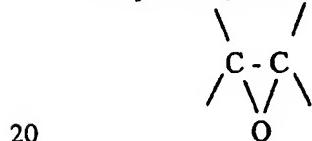
La mise en contact du solvant d'extraction avec l'effluent est généralement réalisée à une pression qui peut varier d'une pression subatmosphérique à 30 bars. La pression est avantageusement au moins égale à la pression atmosphérique et au maximum de 20 bars.

Le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et l'effluent dépend du solvant mis en oeuvre et de l'appareillage d'extraction utilisé. En pratique, le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et l'effluent est généralement d'au moins 0,1. De préférence, il est d'au moins 1. Ce rapport ne dépasse pas 5 habituellement 20. Le plus souvent, il ne dépasse pas 5. De bons résultats ont été obtenus avec un rapport de 1 à 5.

L'effluent contient généralement au moins 1 % en poids de sous-produits, en particulier au moins 5 % en poids. Le plus souvent, l'effluent contient au moins 10 % en poids de sous-produits. La concentration en sous-produits ne dépasse 10 pas, généralement, 50 % en poids de l'effluent, en particulier pas 30 % en poids. L'effluent contient le plus souvent moins de 20 % en poids de sous-produits.

La durée de la mise en contact du solvant d'extraction avec l'effluent n'est pas critique. Elle peut varier de 10 à 60 min. Elle est par exemple égale à 30 min environ.

15 L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique répondant à la formule générale :



20

L'oxiranne contient généralement de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Il peut renfermer des atomes d'halogène, en particulier de chlore. Un composé oléfinique qui convient bien dans le procédé selon l'invention est le chlorure d'allyle. Les composés oléfiniques peuvent également être choisis parmi les alpha-oléfines. On peut citer à titre d'exemples le propylène, le 1-octène et le 1-décène. Le propylène convient bien. Un oxiranne qui peut être préparé de manière avantageuse par le procédé selon l'invention est l'épichlorhydrine. On peut également fabriquer de l'oxyde de propylène.

30 Le composé peroxydé qui peut être utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi le peroxyde d'hydrogène et tout composé peroxydé contenant de l'oxygène actif et capable d'effectuer une époxydation, de préférence à l'exception d'hydroperoxyde. On peut citer à titre d'exemples les composés peroxydés obtenus par oxydation de composés organiques tels que 35 l'éthylbenzène, l'isobutane et l'isopropanol. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Dans le procédé selon l'invention, l'étape de séparation d'au moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels peut être réalisée en

mettant ce mélange en contact avec un liquide organique d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes, à savoir, d'une part, un extrait organique contenant la majorité de la quantité de composé organique produit, et, d'autre part, un raffinat aqueux contenant l'eau et les sous-produits solubles dans l'eau.

- 5        Dans le procédé selon l'invention, on peut soumettre l'effluent recueilli à l'issue de l'étape de séparation d'au moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels à une étape de distillation avant sa mise en contact avec le solvant d'extraction. Ceci s'avère particulièrement intéressant lorsqu'un diluant hydroxylé est utilisé dans la fabrication du composé organique.
- 10      Une grande partie du diluant hydroxylé se retrouve en effet dans l'effluent. Le diluant hydroxylé peut alors être séparé dans l'étape de distillation et recyclé dans la fabrication du composé organique.

Dans le procédé selon l'invention, on peut recueillir après extraction de l'effluent, d'une part, une première phase liquide contenant le solvant d'extraction et les sous-produits et, d'autre part, une phase liquide contenant de l'eau. Ensuite, on peut soumettre la première phase liquide à une évaporation sous vide afin de récupérer le solvant d'extraction à l'état épuré. On peut alors recycler le solvant d'extraction épuré dans le procédé selon l'invention.

Le procédé selon l'invention s'est révélé très avantageux pour préparer le  
20      1,2-époxy-3-chloropropane par réaction entre le chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène. Il convient également pour la préparation du 1,2-époxypropane par réaction entre le propylène et du peroxyde d'hydrogène.

Exemples 1 à 3 (conformes à l'invention)

Un effluent aqueux sortant de la synthèse d'épichlorhydrine au départ de  
25      chlorure d'allyle et de peroxyde d'hydrogène qui contient 70 g/kg de 1-chloro-3-méhoxy-2-propanol, 3,7 g/kg de 1-chloro-2-méhoxy-3-propanol, 11 g/kg de 1,3-dichloro-propanol, 0,4 g/kg de 2,3-dichloro-propanol et 73 g/kg de 1-chloro-2,3-dihydroxy-propane a été mis en contact avec un poids égal de trioctylphosphine-oxyde à une température de 60 °C (exemple 1), 75 °C (exemple 2), 90 °C (exemple 3) pendant une durée de 30 min et à une pression atmosphérique . Deux phases liquides distinctes ont été obtenues et analysées. Le tableau 1 mentionne le taux d'extraction obtenu pour chaque sous-produit. Le taux d'extraction est le rapport entre le poids du sous-produit en question présent dans l'extrait et le poids de ce sous-produit présent dans l'effluent avant  
30      extraction.

Tableau 1

Exemple	1	2	3
1-chloro-3-méthoxy-2-propanol	85	84	84
1-chloro-2-méthoxy-3-propanol	83	82	81
1,3-dichloro-propanol	98	98	97
2,3-dichloro-propanol	100	100	89
1-chloro-2,3-dihydroxy-propane	68	69	67

Exemple 4 (conforme à l'invention)

L'effluent de l'exemple 1 a été mis en contact avec un mélange d'alkylphosphines-oxyde dont les chaînes alkyle sont des groupes hexyle ou octyle, à 60 °C, pendant 30 min et à pression atmosphérique. Les taux d'extraction sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

1-chloro-3-méthoxy-2-propanol	86
1-chloro-2-méthoxy-3-propanol	82
1,3-dichloro-propanol	98
2,3-dichloro-propanol	100
1-chloro-2,3-dihydroxy-propane	71

## RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé de fabrication d'un composé organique dans un milieu liquide contenant de l'eau, selon lequel on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant le composé organique, de l'eau et des sous-produits, on sépare au moins une partie du composé organique du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les sous-produits contiennent un ou plusieurs groupements hydrophiles.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel les sous-produits contiennent un ou plusieurs groupements hydroxyle.
- 4 - Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel les sous-produits contiennent en outre un ou plusieurs groupements halogénés.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 appliqué à la fabrication d'un oxiranne, selon lequel on fait réagir un composé oléfinique avec un composé peroxydé dans un milieu liquide contenant de l'eau, on recueille un mélange de produits réactionnels comprenant l'oxiranne, de l'eau et des sous-produits, on sépare au moins une partie de l'oxiranne produit du mélange de produits réactionnels, on recueille un effluent contenant de l'eau et des sous-produits, et on met l'effluent en contact avec un solvant d'extraction de manière à obtenir deux phases liquides distinctes.
- 6 - Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 5, dans lequel le poids spécifique du solvant d'extraction diffère de celui de l'effluent d'au moins 0,04 g/cm<sup>3</sup>.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le point d'ébullition du solvant d'extraction diffère de celui des sous-produits d'au moins 5 °C.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi les dérivés organiques aliphatiques ou

aromatiques pouvant inclure des atomes de soufre, phosphore, azote, oxygène et/ou halogène.

9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi les trialkylphosphines-oxyde dont chacun des groupes alkyle contient 5 de 2 à 20 atomes de carbone.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'effluent est mis en contact avec le solvant d'extraction dans une colonne d'extraction liquide-liquide, à une température de 50 à 95 °C.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le rapport pondéral entre le solvant d'extraction et l'effluent est de 0,1 à 20.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel on recueille après extraction de l'effluent, d'une part, une première phase liquide contenant le solvant d'extraction et les sous-produits et, d'autre part, une phase liquide contenant de l'eau, on soumet la première phase liquide à une évaporation 15 sous vide afin de récupérer le solvant d'extraction à l'état épuré, et on recycle le solvant d'extraction épuré.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le chlorure d'allyle et l'oxiranne est le 1,2-époxy-3-chloropropane.

20 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, dans lequel le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, le composé oléfinique est le propylène et l'oxiranne est le 1,2-époxypropane.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.

PCT/EP 98/07001

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C07B63/00 C02F1/26 C07D301/12 C07D301/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07B C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 276 235 A (DUBNER W S) 4 January 1994 see the whole document	1-14
X	EP 0 767 171 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY L.P.) 9 April 1997 see the whole document	1-14
X	EARHART J P ET AL: "WASTE RECOVERY: RECOVERY OF ORGANIC POLLUTANTS VIA SOLVENT EXTRACTION" CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, vol. 73, no. 5, May 1977, pages 67-73, XP002015734 see the whole document	1-14
X	US 4 518 502 A (BURNS E A ET AL.) 21 May 1985 see the whole document	1-14
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 1999

Date of mailing of the International search report

16/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 98/07001

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 132 700 A (CYANAMID CANADA INC.) 13 February 1985 see the whole document ----	1-14
X	EP 0 224 812 A (BAYER ANTWERPEN N.V.) 10 June 1987 see the whole document ----	1-14
X	FR 2 189 366 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 25 January 1974 see the whole document ----	1-14
X	DE 32 22 370 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 13 January 1983 see the whole document ----	1-14
X	DE 195 10 063 A (BAYER ANTWERPEN N.V.) 26 September 1996 see the whole document ----	1-14
X	EP 0 758 636 A (BAYER AG) 19 February 1997 see the whole document -----	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP 98/07001

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: not applicable because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
see supplementary sheet **CONTINUATION OF INFORMATION PCT/ISA/210**
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/EP 98/07001

Claims N° : not applicable

Although the international search can be considered to be complete inasmuch as the integral subject matter of the claims has been taken into consideration, it is to be noted that, in view of the extremely wide scope of Claims 1-4 and 6-12, the prior art fields consulted have been determined with due regard to PCT Search Guidelines (PCT/GL/2), Chapter III, 2.1 and 2.3 in combination with 3.7, and PCT Rule 33.3, particular attention being paid to the subject matter of Claims 5, 13 and 14 and the examples of the application.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int'l	Jonal Application No
	PCT/EP 98/07001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5276235	A 04-01-1994	NONE		
EP 767171	A 09-04-1997	US 5675055 A JP 9132410 A		07-10-1997 20-05-1997
US 4518502	A 21-05-1985	NONE		
EP 132700	A 13-02-1985	CA 1200627 A CA 1332842 A AT 33617 T BR 8403631 A DE 3470517 A FI 842933 A,B, JP 1750093 C JP 4039397 B JP 60041591 A		11-02-1986 01-11-1994 15-05-1988 02-07-1985 26-05-1988 22-01-1985 08-04-1993 29-06-1992 05-03-1985
EP 224812	A 10-06-1987	DE 3620822 A BR 8605916 A JP 62132875 A US 4762931 A		11-06-1987 08-09-1987 16-06-1987 09-08-1988
FR 2189366	A 25-01-1974	BE 801235 A CA 1001643 A DE 2230226 A GB 1424370 A JP 49066620 A US 3886199 A		21-12-1973 14-12-1976 10-01-1974 11-02-1976 27-06-1974 27-05-1975
DE 3222370	A 13-01-1983	US 4374283 A JP 58015932 A NL 8202566 A		15-02-1983 29-01-1983 17-01-1983
DE 19510063	A 26-09-1996	NONE		
EP 758636	A 19-02-1997	DE 19532888 A		20-02-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D	nde Internationale No
PCT/EP	98/07001

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 6 C07B63/00 C02F1/26 C07D301/12 C07D301/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07D C07B C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 276 235 A (DUBNER W S) 4 janvier 1994 voir le document en entier ---	1-14
X	EP 0 767 171 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY L.P.) 9 avril 1997 voir le document en entier ---	1-14
X	EARHART J P ET AL: "WASTE RECOVERY: RECOVERY OF ORGANIC POLLUTANTS VIA SOLVENT EXTRACTION" CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS, vol. 73, no. 5, mai 1977, pages 67-73, XP002015734 voir le document en entier ---	1-14
X	US 4 518 502 A (BURNS E A ET AL.) 21 mai 1985 voir le document en entier ---	1-14
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Allard, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 98/07001

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 132 700 A (CYANAMID CANADA INC.) 13 février 1985 voir le document en entier ----	1-14
X	EP 0 224 812 A (BAYER ANTWERPEN N.V.) 10 juin 1987 voir le document en entier ----	1-14
X	FR 2 189 366 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 25 janvier 1974 voir le document en entier ----	1-14
X	DE 32 22 370 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 13 janvier 1983 voir le document en entier ----	1-14
X	DE 195 10 063 A (BAYER ANTWERPEN N.V.) 26 septembre 1996 voir le document en entier ----	1-14
X	EP 0 758 636 A (BAYER AG) 19 février 1997 voir le document en entier -----	1-14

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP 98/07001

### Cadre I Observation - lorsqu'il a été estimé qu certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1.  Les revendications n°<sup>s</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2.  Les revendications n°<sup>s</sup> pas d'application se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210
3.  Les revendications n°<sup>s</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

### Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1.  Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2.  Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prétendent ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3.  Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°<sup>s</sup>
4.  Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°<sup>s</sup>

#### Remarque quant à la réserve

- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.  
 Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Revendications nos.: pas d'application

Bien que la recherche internationale puisse être considérée comme complète dans la mesure où l'objet intégral des revendications a été pris en considération, il est à remarquer que, eu égard à l'extrême généralité des revendications 1-4 et 6-12, la détermination des domaines de l'art antérieur consultés a été faite en tenant dûment compte des Directives concernant la Recherche selon le PCT (PCT/GL/2), C-III, 2.1 et 2.3, en combinaison avec 3.7, et de la règle 33.3 PCT, une attention toute particulière étant portée à l'objet des revendication 5, 13 et 14 et des exemples de la demande.

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de la recherche No

PCT/EP 98/07001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 5276235 A	04-01-1994	AUCUN			
EP 767171 A	09-04-1997	US 5675055 A	JP 9132410 A		07-10-1997 20-05-1997
US 4518502 A	21-05-1985	AUCUN			
EP 132700 A	13-02-1985	CA 1200627 A CA 1332842 A AT 33617 T BR 8403631 A DE 3470517 A FI 842933 A, B, JP 1750093 C JP 4039397 B JP 60041591 A			11-02-1986 01-11-1994 15-05-1988 02-07-1985 26-05-1988 22-01-1985 08-04-1993 29-06-1992 05-03-1985
EP 224812 A	10-06-1987	DE 3620822 A BR 8605916 A JP 62132875 A US 4762931 A			11-06-1987 08-09-1987 16-06-1987 09-08-1988
FR 2189366 A	25-01-1974	BE 801235 A CA 1001643 A DE 2230226 A GB 1424370 A JP 49066620 A US 3886199 A			21-12-1973 14-12-1976 10-01-1974 11-02-1976 27-06-1974 27-05-1975
DE 3222370 A	13-01-1983	US 4374283 A JP 58015932 A NL 8202566 A			15-02-1983 29-01-1983 17-01-1983
DE 19510063 A	26-09-1996	AUCUN			
EP 758636 A	19-02-1997	DE 19532888 A			20-02-1997